



Espacenet

Bibliographic data: JP 60258863 (A)

FUEL CELL

Publication date: 1985-12-20

Inventor(s): TSUKUI TSUTOMU; DOI RIYOUTA; SHIMIZU TOSHIO; SATOU TAKANORI; YAMAGUCHI MOTOO ±

Applicant(s): HITACHI LTD ±

Classification:

- **international:** H01M4/86; H01M8/04; H01M8/06; H01M8/08; H01M8/10; (IPC1-7): H01M8/02
- **European:** H01M4/86; H01M8/04F; H01M8/08; Y02E60/52B

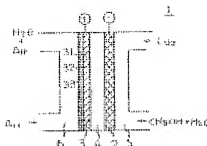
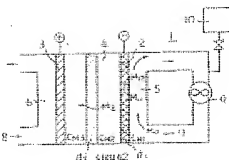
Application number: JP19840114585 19840606

Priority number(s): JP19840114585 19840606

Abstract of JP 60258863 (A)

PURPOSE: To stabilize the performance of a fuel cell containing an acidic electrolyte by preventing any excessive wetting or drying of the air electrode by installing an absorbent material near the oxidant chamber to which an oxidant is supplied.

CONSTITUTION: A fuel cell is constituted of a fuel electrode 2 having a platinum-system catalyst layer, an air electrode 3 and an electrolyte 4 consisting of an anion exchange membrane immersed in dilute sulfuric acid. And, electric power is produced by supplying an anolyte 7 containing dilute sulfuric acid to a fuel chamber 5 and air 8 to an air chamber 6. The air electrode 3 is formed by fusing a nonwoven fabric 32 made of highly water repellent fluorine resin fiber to the air-chamber-6-side surface of a base material 31 and then fusing an absorbent nonwoven fabric 33 made from a synthetic polymer containing a carboxyl group to the nonwoven fabric 32. Therefore, the moisture content of the air electrode 3 can be controlled without performing minute control. Consequently, it is possible to maintain stable performance of the fuel cell even under varying conditions.



⑫ 公開特許公報(A) 昭60-258863

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

R-7623-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池

⑯ 特 願 昭59-114585

⑰ 出 願 昭59(1984)6月6日

⑱ 発 明 者 津 久 井 勤 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 土 井 良 太 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 清 水 利 男 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 佐 藤 隆 徳 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外2名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 燃料電池

特許請求の範囲

1. 電気化学反応にもとづく酸性型電解質からなる燃料電池において、酸化剤を供給する燃料電池の酸化剤室あるいは酸化剤室とつながるガス排出路に水分吸着可能な材料を配設することを特徴とする燃料電池。

発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

本発明は、酸性電解質を電解質とする燃料電池に係り、特に酸化剤極で生成ならびに酸化剤極やこれに連なる酸化剤室に発生する水分の好適なコントロールに関する。

[発明の背景]

燃料電池1の原理図は第1図に示すようで、燃料極2と酸化剤極例えば空気極3(酸化剤としては酸素を含むガスであるが一般に空気を用いられるので酸化剤極も空気極と呼称する)とその間に電解質4を介在させたものからなり、燃料極2燃

(1)

料を送るための燃料室5と空気極3に酸化剤(空気)を送るための空気室6が組み合わされている。

そこで、電解質4にはアルカリ性型と酸性型とがあるが、酸化剤の場合には以下にするように空気極で水が生成する。そのため、空気室6には電極に必要な酸化剤としての流量①と生成水を排出するに必要な流量②が必要である。更に燃料極2側から電解質4を通して浸透してくる水や燃料があり、燃料は空気極3で直接酸化して水が生成する。そのため、電解質4を浸透して来る水の排出③と燃料が直接酸化で生成する水の排出④ならびにこれに必要な酸化剤の供給のための⑤の流量が必要となる。

ところで、酸性電解質4による反応は次のようである。

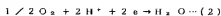
高圧(190以上)で運転されるりん酸を電解質とする水素が燃料で空気を酸化剤とする燃料電池の場合、

燃料極2では



(2)

空気極3では



また、常温付近(60℃前後)で運転される、硫酸等を電解質とするメタノール(液体)が燃料で空気を酸化剤とする燃料電池の備合、

燃料極2では



空気極3では



そこで、従来は前記のうち発電に必要な酸化剤としての流量の(2)式や(4)式で示される生成水を排出するに必要な流量の(1)式で示されるものとより上げ第2図に示す必要流量を規定して来た。第2図の記号に対応する式は以下の通りである。

発電に必要な酸化剤としての空気流量 Q_{a0} 。

(標準状態)

$$Q_{a0} = 1.74 \times 10^{-2} J \text{ (g/min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{セル)} \cdots (5)$$

ここでJは電流密度(mA/cm²)である。

発電によって生成する水を排出するに必要な空

(3)

以上の結果から、最低の空気流量を決めても、きこまかい制御をしないと空気極のぬれすぎや乾きすぎは避けられず十分なものであつた。

(発明の目的)

本発明の目的は酸性電解質を用いる燃料電池において、高性能の状態で電流運転するために水分の調節手段をそなえ酸化剤極に送る酸化剤の流量を規定した燃料電池を提供することにある。

(発明の概要)

本発明の特徴は、酸性電解質を含む酸化剤極に酸素を含むガスを供給して100℃以下で電流反応を行わせるものにおいて、電池性能を最適に維持できるように、酸化剤極が水分でぬれすぎることなく、また乾燥しすぎることのない、酸化剤極の水分を調節するようにした燃料電池にある。

メタノールを燃料とする燃料電池にあつては前記(3)式、(4)式に示す起電反応がみられ、空気極では酸化剤の供給と水の排出のための空気流量が必要となる。

1) 水分についてみると

(5)

空気流量 Q_{a0} = (標準状態)

$$Q_{a0} = 7.0 \times 10^{-2} \frac{1}{\sin \alpha} \frac{1}{\cos \alpha} \frac{1}{T_a} \cdots (6)$$

ここで、 T_a (℃) は空気室より排出時の空気の温度である。

(5)式、(6)式よりこれらを考慮した空気流量 Q_a は次式となる。

$$Q_a = Q_{a0} + Q_{a1} / 5, T_a \geq 80.5 \text{ } ^\circ\text{C} \\ = Q_{a0}, T_a < 80.5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdots (7)$$

ところが、空気室6に供給する空気流量は前記のように(7)式であらわされる以上に必要であり不足すると空気極3表面に水が残留し、電極への酸化剤の供給が不十分となつて、電池性能の低下を招く。

また、一方では流量が多すぎると空気極3が乾燥し電解質との界面が厚くなりやはり電池性能が低下することが確認された。これらの実例を第3図に示す。

(4)

i) 起電反応にともなつて生成する量 W_1 ;

ii) 燃料極側から浸透してきた水分 W_2 ;

iii) 燃料極側から浸透してきたメタノールが直接空気極で酸化して生成する量 W_3 ;

iv) 供給する空気中に含まれる水分 W_4 ;

W_1 については(3)式、(4)式の起電反応より1モルのメタノールで3モルの水が生成するので次式であらわされる。

$$W_1 = 5.6 \times 10^{-2} J \text{ (g/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{セル)} \cdots (8)$$

W_2 については空気室に送風する風量(流速)に影響するところ(W_{21})と、電流に影響する(水が電解質をヒドロニウムイオンとして運ばれる)という(W_{22})がある。

この量は次式で示される。

$$W_{21} = W_{20} \{ 1 - \exp(-\frac{Q}{\rho}) \} \\ \text{(g/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{セル)} \cdots (9-1) \\ W_{22} = 1.12 \times 10^{-2} J \text{ (g/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{セル)} \cdots (9-2) \\ \text{(6)}$$

ここで、 W_{20} は電解質の静圧で拡散透過する水分量、 Q は風量、 ρ ：空気中の水分排出能力を示す定数。

W_2 については、電池の燃料利用率に関係するものであり、この利用率をあげることによって少なくすることができ次式であらわされる。

$$W_2 = \frac{3.6}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2}} (C_H - 1.04 \times 10^{-4} \frac{J}{K_1})$$

$$(g / \text{cf} \cdot \text{min} \cdot \text{セル}) \quad \cdots (10)$$

ここに、 J は電流密度 (A / cf)、 C_H は燃料室内の燃料濃度 ($\text{mo} \ell / \ell$)、 K_1 、 K_2 はそれぞれ、メタノール極ならびに電解質のメタノール透過係数 ($\text{mo} \ell / \text{cf} \cdot \text{min} \cdot \frac{\text{mo} \ell}{\ell}$)

である。

W_4 については気温と相対湿度をみて算出される。

$$W_4 = 8.05 \times 10^{-4} \frac{0.313}{T_2} QN$$

$$(g / \text{cf} \cdot \text{min} \cdot \text{セル})$$

(7)

$$Q_{H02} = \frac{1.68 \times 10^{-7}}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2}}$$

$$(C_H - 1.04 \times 10^{-4} \frac{J}{K_1})$$

$$(\ell / \text{cf} \cdot \text{min} \cdot \text{セル}) \cdots (13)$$

したがって $Q_{H0} = Q_{H01} + Q_{H02}$ とし得られる。

以上の結果より空室に供給する空気流量 Q_H は次式で示される。

$$Q_H = Q_{H0} + Q_{H01} / 5 \quad \cdots (14)$$

以上述べてきた内容から、空室に供給する空気流量 Q_H の最大値と最小値について説明する。この範囲が空気流量 Q_H として取りうる最速の値である。

空気流量 Q_H の最小値 ($Q_{H01 \min}$) は次の通りである。まず、排出に必要な水分量 $W_1 \sim W_4$ のうち、 $W_2 \sim W_4$ は零、 $W_1 = 5.6 \times 10^{-3} J$ ($g / \text{min} \cdot \text{cf} \cdot \text{セル}$) である。したがって $Q_{H01 \min}$ 次式で示される。

(8)

T_1 は供給される空気の温度

したがって、空気中の水分量 $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$ であり、これを排出するのに必要な空気流量 Q_{H0} は次式で表わされる

$$W_{H0} = W / g_w = 1.24 \times 10^{-3} \frac{0.313}{T_1} \quad \cdots (11)$$

2) 次に酸化剤として必要な空気量 Q_{H01} についてであるが、これは次のものがある。

1) 超電反応に必要な量 Q_{H01} ($\ell / \text{min} \cdot \text{cf} \cdot \text{セル}$)

1) 燃料極から透過してくるメタノールの直接酸化に必要な量 Q_{H01} ($\ell / \text{min} \cdot \text{cf} \cdot \text{セル}$)

このうち Q_{H01} については次式で示される。

$$Q_{H01} = 1.74 \times 10^{-2} J$$

$$(\ell / \text{min} \cdot \text{cf} \cdot \text{セル}) \cdots (12)$$

また、 Q_{H02} については次式であらわされる。

(8)

$$Q_{H01 \min} = 6.94 \times 10^{-3} \frac{0.313}{T_2} J$$

$$(\ell / \text{min} \cdot \text{cf} \cdot \text{セル}) \cdots (15)$$

酸化剤として必要な空気流量 $Q_{H01 \min}$ のうち

$$Q_{H02}$$
 は零で $Q_{H01} = 1.74 \times 10^{-2} J$

$$(\ell / \text{min} \cdot \text{cf} \cdot \text{セル})$$

したがって $Q_{H01 \min}$ は次式であらわされる。

$$Q_{H01 \min} = Q_{H01 \min} + Q_{H02 \min} / 5$$

$$= (6.94 \times 10^{-3} \frac{0.313}{T_2} + 3.48 \times 10^{-3}) J$$

$$(\ell / \text{min} \cdot \text{cf} \cdot \text{セル})$$

$$= (6.94 \times 10^{-3} \frac{0.313}{T_2} J$$

$$(\ell / \text{min} \cdot \text{cf} \cdot \text{セル}) \cdots (16)$$

次に空気流量 Q_H の最大値 ($Q_{H01 \max}$) は次の通りである。

まず、排出に必要な水分量 $W_1 \sim W_4$ は次に示す通りである。

$$W_1 = 5.6 \times 10^{-3} J (g / \text{min} \cdot \text{cf} \cdot \text{セル})$$

(10)

$$W_{11} = W_{20} \quad (g/min \cdot cd \cdot \text{セル})$$

$$W_{12} = 1.12 \times 10^{-2} J$$

$$(g/min \cdot cd \cdot \text{セル})$$

$$W_3 = 3.60 \times 10^3 K_2 C_H$$

$$(g/min \cdot cd \cdot \text{セル})$$

$$W_4 = 8.05 \times 10^{-44+0.313 T_2} Q_{N \max}$$

$$(g/min \cdot cd \cdot \text{セル})$$

これより $Q_{N \max}$ は次式で示される。

$$Q_{N \max} = \left(\sum_{i=1}^4 W_i \right) \times 1.24 \times 10^{3-0.313 T_2} \quad (17)$$

酸化剤として必要な空気流量 $Q_{N \max}$ は次式であらわされる。

$$\begin{aligned} Q_{N \max} &= Q_{N0} + Q_{N02} \\ &= (1.74 \times 10^{-2} J + 1.68 \\ &\quad \times 10^2 K_2 C_H) \quad (18) \end{aligned}$$

したがって $Q_{N \max}$ は次式であらわされる

$$Q_{N \max} = Q_{N0} + Q_{N02} / 5 \quad (11)$$

材料特有の値であるので、燃料電池に使用する材料の値を採用すればよい。

また、燃料電池の運転にあたっては、放熱を考慮して T_2 が燃料利用率を考慮した C_H がそれぞれ設定されるので通常ほぼ一定である。

電流 J による空気流量の設定については、これに対応して空気流量を送風しているブロックの電圧をかえることにより適切な値に選ぶことができる。

供給される空気の温度 T 、即ち大気の状態の管理であるが、これが低いと Q_{N0} に与える影響は無視される程度であるが高くなると無視できなくなる。即ち、空気流量を多くする必要が出てくるが、率にして、放熱を考慮した冷却用風量も増加する必要が出てくることから空気室に供給する流量も冷却風量に呼応して増加するように配慮すればよいことになる。

ところで、前記のように Q_{N0} に対する最低値(16)式と最大値(20)式を示し、この間の Q_{N0} をとればおおまかな範囲で性能を制御に効果があるが、この間にあつても更にきめこまかい制御によらな

(13)

$$\begin{aligned} &= \left(\sum_{i=1}^4 W_i \right) \times 1.24 \times 10^{3-0.313 T_2} \\ &\quad + \{ 3.48 \times 10^{-2} J + 3.36 \times 10^2 K_2 C_H \} \\ &\quad (g/min \cdot cd \cdot \text{セル}) \quad (19) \end{aligned}$$

$$Q_{N \max}$$

$$\begin{aligned} &1.24 \times 10^{3-0.313 T_2} \times \sum_{i=1}^4 W_i + (3.48 \times 10^{-2} J + 3.36 \times 10^2 K_2 C_H) \\ &= \frac{1-10^{0.313 T_2} - 10^{0.313 T_1}}{1-10^{0.313 T_2} - 10^{0.313 T_1}} \quad (20) \end{aligned}$$

$$Q_{N \max} = \frac{(21.53 + 5.05 \times 10^4 K_2 C_H + 1.24 \times 10^2 W_{22})}{1-10^{0.313 T_2} - 10^{0.313 T_1}} \quad (20)$$

以上の結果から、空気室に供給する空気流量 Q_N は(16)式と(20)式とから $Q_{N \min}$ と $Q_{N \max}$ の間を設定すればよい。

次に、設定にあつての制御システムにつき説明する。

(20)式において、 K_2 と W_{22} は電解質 4 の構成

(12)

いと、運転条件は常に一定とは限らないので制御範囲をこえて、空気量のゆれすぎや乾きすぎが起こる。

これを改善するため、空気の供給と排出系の一部に水分の吸脱着可能な材料を配設することにより、この材料が水分のバフアールとなつて、負荷の変動や条件の多少の変化に対して、空気量のゆれすぎや乾きすぎが起こらず、安定で良好な電池性能を維持することができる。

更によくみかける現象として、燃料電池の運転時排出空気が高温の燃料に近い水分を含んでいるため空気室の出口部付近で排出ガスの温度が下がり水分が結露することがある。これを防止する意味でも前記材料をこの通路付近に設置することで結露現象を防止できる。

なお、水分の吸脱着材料として、カルボキシル基、水酸基、エーテル基、アミド基等の親水基をもつ有機高分子物質からなり、粒子状、繊維状、織布、マツト状の形状を有している。これらの材料と他の材料を組み合わせて燃料電池酸化剤で空気

(14)

の供給排出路系内に配設させている。

【発明の実施例】

第4図に示す方式の燃料電池において、電極面積が125 cm^2 で燃料極2、空気極3はいずれもタantal金網に白金系からなる触媒を塗着したものである。電解質4には希硫酸に浸漬した陽イオン交換膜(K_2)は 3×10^{-1} ($\text{mo} \cdot \text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{mo} \cdot \text{g} / \text{g}$)で $W_{22} = 1.2 \times 10^{-3} \text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{min}$ を挿入した。燃料はメタノールでこれを燃料タンク10に入れバルブを通して燃料供給系に供給する。燃料には希硫酸を混合したアノライト(メタノール燃料と希硫酸の混合液)7としてポンプ9より燃料室5に供給する。

この單セル40セル積層した燃料電池を組み立てた。この燃料電池の空気極3の空気室側には第5図に示すように電解液のしみ出しを防止するため疎水性の強いフッ素樹脂被膜からなる不織布32を貼着しているが、これに水分吸着可能なカルボキシル基をもつ合成ポリマーの不織布33を貼着した。

(15)

配設にあつては空気流通抵抗があまりすぎないように注意した。

この燃料電池の運転温度は60℃で、メタノール濃度3 $\text{mo} \cdot \text{g} / \text{g}$ に制御し、大気湿度は30℃であつた。電流密度80 mA / cm^2 に対して空気流量30 g / min を選んだ。この場合にも長時間にわたつて安定な電池の運転が可能であつた。ここでは、イオン交換膜の改善によつて、メタノール濃度が高くとれ空気流量も少なくてすむ効果がある。

他の別の実施例は第7図に示すもので、燃料を吸い上げ材12によつて供給し、両電極2と3はいずれも多孔質のカーボン基体に白金系触媒を塗着したものである。この燃料電池単位電池の電極面積は25 cm^2 で、20セル積層した。このときの空気流量を8 g / min に選んだが、燃料電池運転温度は50℃で大気湿度は20℃である。

燃料電池運転時電池ケースをしている場合にはケースの表面は電池本体より低いので水分が結露して排出ガス通路にあたる場所にたまる。これを防止するため、第7図に示したように水分の吸

(17)

また、運転温度は60℃に、メタノール濃度1 $\text{mo} \cdot \text{g} / \text{g}$ になるように制御し、大気湿度は20℃であつた。このとき、電流密度60 mA / cm^2 に対して60 g / min の空気流量を測んで運転したところ安定した高性能の電池が長時間にわたつて得られた。

この場合には、空気極3にはりつけた水分の吸着樹脂被膜層33が水分コントロールのバツファとなり、電流密度が途中で一時的に増加あるいは減少があつても、特に空気流量をかけることなく安定な性能を維持した運転が可能であつた。

他の実施例は、同じく第4図に示す方式の燃料電池において、電極面積が150 cm^2 で燃料極2、空気極3はいずれも多孔質カーボン板に白金系の触媒を塗着したものである。電解質4には性能のよい陽イオン交換膜を用いた。このときの K_2 は 5×10^{-1} $\text{mo} \cdot \text{g} / \text{mo} \cdot \text{g} / \text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 及び W_{22} は零に近く無視できる程度であつた。

この燃料電池の空気室内に第6図に示すように水分吸着可能な合成樹脂被膜11を配設した。

(18)

吸着可能な樹脂粉を多孔質の材料間にサンドインテしたものを13を配設した。

このようにすることにより、水分の結露がなく、電流性能も安定な運転が可能となつた。

以上のように、空気極水分の効果的な排出と電流性能の安定な運転のために、(16)式と(20)式を使つて運転条件、燃料電池の構成材料の種類から空気流量が算出できる。実際問題として空気流量の運転条件の変化によるきこまかい調整が一般には必要となるが、これをしなくても水分の吸着可能な材料を空気通路の一部に配設あるいは装着することにより、燃料電池の安定な運転が可能となる。

なお、この水分の吸着可能な材料にはデンプン・グラフト重合系、セルロース・グラフト重合系、カルボキシメチル多糖類系ポリアクリル酸塩系、非イオンポリマー系等があり、カルボキシル基、水酸基、エーテル基、アミド基等の親水基をもつ材料が適している。

【発明の効果】

(18)

本発明によれば、従来生じていた、空気室へ供給する空気流量の不足による空気層のぬれが起こり燃料電池の性能低下を招くことや、逆に過剰による空気層の乾燥しすぎでやはり性能低下を招くこと、更には水分が空気排出口で結露するなどの現象はなくなり、燃料電池の運転条件に変動があつてもきめ細かい制御を必要とせず安定な性能を維持することができる。

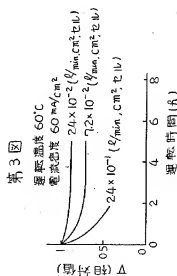
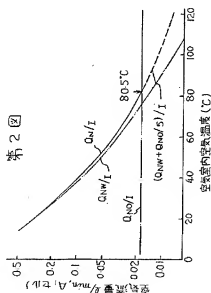
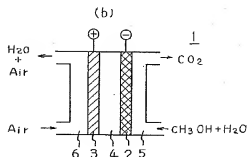
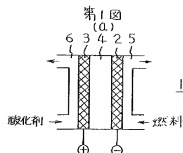
図面の簡単な説明

第1図は燃料電池の原理図、第2図は従来技術による空気流量の関係図、第3図は燃料電池性能を示す実験例の線図、第4図は燃料電池運転における構成図、第5～第7図は、本発明による水分吸脱着材料の配設あるいは設置状況を示す断面図である。

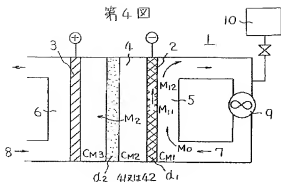
3…空気極、4…電解質、5…空気室、6…酸化剤

代理人 弁理士 高橋明夫

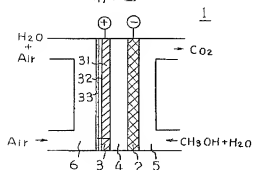
(10)



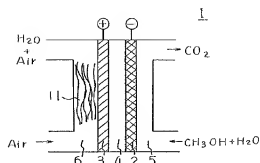
第4図



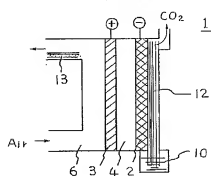
第5図



第6図



第7図



第1頁の続き

発明者 山口 元男 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内